

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
AN 1991-015326 [03] WPIX Full-text
DNC C1991-006646
TI Preparation of terminally unsatd. hydrocarbon(s) derivs. - by co-metathesis of long chain cpds. with ethylene in presence of catalyst to give medium chain length.
DC D22 D25 E17 F06 J01
IN HAAGE, K; SELENT, D
PA (DEAK) AKAD WISSENSCHAFTEN DDR
CYC 1
PI DD-----281594 A 19900815 (199103)*
ADT DD-----281594 A 1988DD-0317686 19880707
PRAI 1988DD-0317686 19880707
IC B01J-031-34; C07C-006-04
AB DD 281594 A UPAB: 19930928

Terminally unsatd. hydrocarbons of medium chain length are prepared by co-metathesis of long-chain hydrocarbons with internal C=C bonds, with ethylene, at 90-150 deg.C, during up to 3 h, at an ethylene pressure of 4.5-20 MPa, in presence of a catalyst comprising (a) a W(VI) halide, (b) a tetraalkyl-Sn cpd., and (c) an organo-Al cpd. of the type of AlR₃, XAlR₂, X₃Al₂R₃ or X₂AlR. X = halogen; R = 1-8C alkyl. Pref., components of the catalyst are WC16, (Me)₄Sn and (Et)₃Al or EtAlCl₂, in molar ratio of 1:0.9-3.5:0.5-1.2. The ratio of catalyst:raw material is 1:25-50. Reaction time is 0.1-0.5h. USE/ADVANTAGE - The terminally unsatd. hydrocarbons are raw materials for synthesis of surfactants, e.g. for cleaning and disinfecting compsns. for aids in the textile industry, or in processing ores. Fatty acids with internal unsatn., and derivs., e.g. esters and nitriles, can be reacted, and carboxylic acid esters of medium chain length are also prepared Catalyst activity and selectivity are high. The process is reproducible, can be used on the large scale, and may be continuous. Reaction times are short. No homo-metathesis prods. are formed. 0/0

FS CPI
FA AB; DCN
MC CPI: D11-D01; E10-J02C2; F01-H06; F03-C; F03-C05; J03-B01; N03-C; N05-A



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 281 594 A5

5(51) C 07 C 6/04

B 01 J 31/34

B 01 J 31/14

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 317 686 8

(22) 07.07.88

(44) 15.08.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Selent, Detlef, Dr. rer. nat.; Haage, Klaus, Dr. sc. nat., DD

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zur Herstellung von endständig ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittlerer Kettenlänge

(55) Kometathese; Ethylen-Kohlenwasserstoffe, innenständig, ungesättigt; Wolfram(VI)-halogenid; Tetraalkylzinnverbindung; Alkylaluminiumverbindung; Tensidsynthese

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von endständig ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittlerer Kettenlänge durch Kometathese langkettiger Kohlenwasserstoffe mit innenständiger Doppelbindung mit Ethylen, die als Ausgangsstoffe für die Tensidsynthese, zum Beispiel für Reinigungs- und Desinfektionsmittel, oder für Hilfsmittel in der Textilindustrie und der Erzaufbereitung Anwendung finden. Die Aufgabe, die Kometathesereaktion mit einem einfach zugänglichen Katalysator so durchzuführen, daß eine technisch verwertbare Reaktionsgeschwindigkeit erreicht und eine hohe Selektivität garantiert ist, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Kometathesereaktion mit einem Katalysator, bestehend aus einem Wolfram(VI)-halogenid, einer Tetraalkylzinnverbindung und einer Alkylaluminiumverbindung des Typs AlR_3 , X_3AlR_3 , $XAlR_3$ oder X_2AlR , wobei X ein Halogenatom und R einen Alkylrest der Kettenlänge C₁ bis C₆ darstellt, bei einer Temperatur von 90 bis 150 °C, einer Reaktionszeit von bis zu 3 Stunden und einem Ethylen-Druck von 4,5 bis 20 MPa durchgeführt wird.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche:

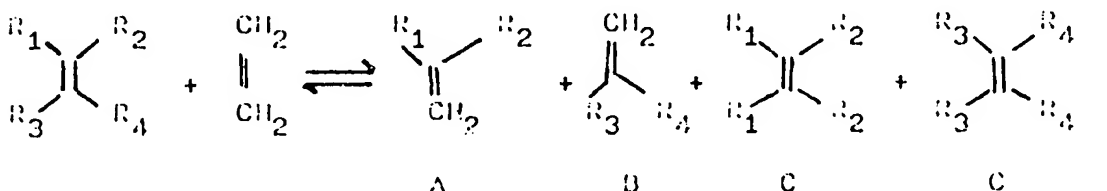
1. Verfahren zur Herstellung von endständig ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittlerer Kettenlänge durch Komatathese langkettiger Kohlenwasserstoffe mit innenständiger Doppelbindung mit Ethylen in Gegenwart eines Katalysators, gekennzeichnet dadurch, daß die Komatathese mit einem Katalysator, bestehend aus einem Wolfram(VI)-halogenid, einer Tetraalkylzinnverbindung und einer organylsubstituierten Aluminiumverbindung des Typs AlR_3 , $XAlR_2$, X_2AlR oder X_3Al , wobei X ein Halogen und R einen n-Alkylrest der Kettenlänge C_1 bis C_8 darstellt, bei Temperaturen von 90–150°C, einer Reaktionszeit von bis zu 3 Stunden und einem Ethylenruck von 4,5 bis 20 MPa durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator die Bestandteile Wolfram(VI)-halogenid, Tetraalkylzinn und Organo-Aluminiumverbindung in einem Molverhältnis 1:0,9 bis 3,5:0,5 bis 1,2 enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator vorzugsweise als Wolfram(VI)-halogenid Wolfram(VI)-chlorid, als Tetraalkylzinnverbindung Tetramethylzinn und als Organo-Aluminiumverbindung Triethylaluminium oder Ethylaluminiumdichlorid enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Verhältnis von Katalysator zu Ausgangsstoff vorzugsweise 1:25 bis 1:50 beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionszeit vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Stunden beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von endständig ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittlerer Kettenlänge durch Komatathese langkettiger Kohlenwasserstoffe mit innenständiger Doppelbindung mit Ethylen, die als Ausgangsstoffe für die Tensidsynthese – zum Beispiel für Reinigungs- und Desinfektionsmittel oder für Hilfsmittel in der Textilindustrie und der Erzaufbereitung – Anwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Endständig ungesättigte funktionalisierte Kohlenwasserstoffe im mittleren Kettenlängenbereich sind durch Methoden zur Kettenlängenverkürzung von langkettigen olefinischen Kohlenwasserstoffen zugänglich. Ein bekanntes geeignetes Reaktionsprinzip dafür ist die Olefinmetathese. Sie beinhaltet die reversible Spaltung von C=C-Doppelbindungen in Alkyldeneinheiten, die statistisch zu neuen Doppelbindungen kombiniert werden. Die Reaktion ist sowohl als Homometathese eines einzelnen Olefins als auch als Komatathese eines Olefingemisches (Reaktionsschema I) durchführbar.



A und B kennzeichnen die Produkte der Komatathese, die Produkte C mit ihren cis/trans-Isomeren entstammen der Homometathese von $R_1R_2C=CR_3R_4$. Einer Gleichgewichtsreaktion entsprechend, ist die Produktverteilung abhängig von den Ausgangskonzentrationen. Die Reaktion muß katalysiert werden, dabei hängt die Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen von den Resten $R_1 \dots R_4$ ab, die Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste, die auch funktionelle Gruppen enthalten können, darstellen.

Eine ausführliche Beschreibung der Reaktion erfolgt in „Olefin Metathesis“, Academic Press, London (1983) und Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, Thieme-Verlag, Stuttgart–New York, Band E 18, Teil 2, S. 1163.

Ein Problem besteht jedoch darin, daß die bei der Metathese funktionalisierter Olefine bisher erreichbaren Katalysatoraktivitäten um den Faktor 10^2 bis 10^3 geringer sind als die bei der Reaktion von nichtfunktionalisierten Modellkohlenwasserstoffen realisierten und für eine technische Nutzung nicht ausreichen (J. Mol. Catal. 15 [1982] 35).

Für die erfindungsgemäß relevante Komatathese von ungesättigten Fettsäurederivaten mit Ethylen sind gegenwärtig drei Katalysatortypen, die jeweils aus einer Übergangsmetallverbindung als Katalysatorvorstufe und einem Kokatalysator bestehen, bekannt. Katalysatortyp A enthält als Übergangsmetallverbindung ein Wolfram(VI)-halogenid, der Katalysatortyp B trägerfixiertes Rhenium(VII)-oxid und der Katalysatortyp C eine Organylwolframverbindung.

Die Katalysatoraktivitäten lassen sich anhand der Umsatzzahlen (UZ) vergleichen:

$$UZ = \frac{\text{mol umgesetzt. Fettsäurederivat}}{\text{mol Katalysator} \cdot \text{Stunde}}$$

Als Ausgangsstoff dienen bei den bekannten Verfahren Sojaöl, Oleylnitril und vorzugsweise Ölsäuremethylester. Die Hauptparameter der wichtigsten bekannten Verfahren werden in der folgenden Tabelle zusammengefaßt dargestellt.

	C ₂ H ₄ -Druck [MPa]	Reakt.-temp. [°C]	UZ	Selektivität [%]
Katalysatortyp A				
1. WCl₆ + Sn(CH₃)₄				
- J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1981) 1132	5	70	2,6	98
- J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 425	0,2	70	5,7	60
- EP 0 130 039	2,3 bis 3,83	104	32,7	-
2. WCl₆ + Al(C₂H₅)Cl₂				
- JP 125 317 (1976)	2	60	2,16	-
3. WCl₆ + Al(CH₃)₂Cl				
- US-PS 3 974 196				
- GB-PS 1 485 197	5	25	0,07	-
Katalysatortyp B				
1. Re₂O₇/Al₂O₃ + Sn(CH₃)₄				
- J. Am. Chem. Soc., Chem. Comm. (1981) 1132	5	25	3,64	98
- J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 425				
2. Re₂O₇/Al₂O₃ + Pb(CH₃)₄				
- FR 2 521 872	0,1		1,55	50
Katalysatortyp C				
Carbonyl-Carbon-W-Komplex + SnCl₄ + SiCl₄				
- DE-OS 30 45 946	0,2	55	0,2	-

Die Katalysatortypen sind folgendermaßen zu bewerten:

Katalysatortyp A ist billig, leicht formierbar und erreicht bei einer Reaktionstemperatur von 70°C zwar eine hohe Selektivität, zeigt – wie aus den Umsatzzahlen ersichtlich – aber nur geringe Aktivität.

Die Temperaturerhöhung auf 104°C ermöglicht bei Einhaltung eines Ethylendruckes von 2–3 MPa eine erhebliche Aktivitätssteigerung, wobei jedoch gleichzeitig Nebenreaktionen wie Doppelbindungsisomerisierung und die Metathese der Isomerisierungsprodukte katalysiert werden, so daß eine verstärkte Nebenproduktbildung und das Sinken der Ausbeute zu verzeichnen sind (J. Jap. Oil Chem. Soc. [Yukagaku] 25 [1976] 779).

Ein weiterer Nachteil dieses Katalysatortyps besteht darin, daß bei den angewendeten Ethylendrucken auch jeweils die unerwünschten Homometathesoprodukte gebildet werden. So entstehen bei einem Ethylendruck von 0,2 MPa 40% und bei 5 MPa 2% Homometatheseprodukt.

Beim Einsatz von Organylaluminiumhalogeniden anstelle der Tetraalkylzinnverbindungen als Kokatalysator liegen die maximale Produktausbeuten bei nur 5 bis 18% und die Umsatzzahlen sind ebenfalls gering.

Katalysatortyp B zeichnet sich zwar durch günstige Reaktionsbedingungen wie niedrige Temperatur und leichte Abtrennbarkeit aus und ist begrenzt regenerierbar. Die Aktivität ist jedoch nicht höher als beim Katalysatortyp A, so daß der hohe Katalysatorpreis als Nachteil gesehen werden muß.

Katalysatortyp C ist nur durch eine mehrstufige Synthese unter Luftausschluß zugänglich und zeigt außerdem eine sehr geringe Aktivität.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat ein Verfahren zur Herstellung von endständig ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Carbonsäureestern mittlerer Kettenlänge durch Komethese von langkettigen natürlichen und synthetischen Kohlenwasserstoffen mit innenständiger Doppelbindung mit Ethylen zum Ziel, das eine wesentlich höhere Katalysatoraktivität aufweist und für die Anwendung im technischen Maßstab geeignet ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Komethesereaktion mit einem einfach zugänglichen Katalysator so durchzuführen, daß eine technisch verwertbare Reaktionsgeschwindigkeit erreicht und eine hohe Selektivität garantiert wird. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Komethesereaktion mit einem Katalysator, bestehend aus einem Wolfram(VI)-halogenid, einer Tetraalkylzinnverbindung und einer Alkylaluminiumverbindung des Typs AlR₃, X₂AlR₂, XAlR₂ oder X₂AlR, wobei X ein Halogenatom und R einen Alkylrest der Kettenlänge C₁ bis C₄ darstellt, bei einer Temperatur von 90–150°C, einer Reaktionszeit von bis zu 3 Stunden und einem Ethylendruck von 4,5 bis 20 MPa durchgeführt wird.

Der erfindungsgemäße Katalysator enthält das Wolfram(VI)-halogenid, die Tetraalkylzinnverbindung und die Alkylaluminiumverbindung bevorzugt in einem Verhältnis von 1:0,9 bis 3,5:0,5 bis 1,2 und ist durch Mischen der in einem organischen Lösungsmittel gelösten Komponenten leicht formierbar. Ein geeignetes organisches Lösungsmittel ist beispielsweise Chlorbenzol. Es können aber auch andere halogensubstituierte aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe wie 1,2-Dichlorbenzol und CH_2Cl_2 oder gesättigte Aliphaten wie n-Hexan eingesetzt werden. Von den Wolfram(VI)-halogeniden eignet sich besonders das Wolfram(VI)-chlorid als Katalysatorbestandteil.

Geeignete Tetraalkylzinnverbindungen sind das Tetramethylzinn und das Tetra-n-butylzinn.

Als Aluminiumverbindungen werden Triethylaluminium und Ethylaluminiumchlorid bevorzugt.

Ausschlaggebend für die Erfüllung der Aufgabe ist die Anwendung einer geeigneten, im Vergleich zum Stand der Technik erhöhten Reaktionstemperatur, die eine hohe Katalysatoraktivität sichert.

Durch den Zusatz der Alkylaluminiumverbindung wird eine bei dieser Temperatur hohe Selektivität gesichert.

Die hohe Katalysatoraktivität, verbunden mit hoher Selektivität, macht die Anwendung sehr kurzer Reaktionszeiten möglich, was sich in den im Vergleich zur Literatur wesentlich erhöhten Umsatzzahlen ausdrückt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind sowohl synthetische als auch natürliche langkettige Kohlenwasserstoffe mit innenständiger Doppelbindung, die auch funktionelle Gruppen enthalten können, als Ausgangsstoffe geeignet.

Weiterhin sind die in Pflanzenölen vorkommenden innenständig einfach ungesättigten Fettsäuren und -derivate – zum Beispiel ihre Ester und Nitrile –, aber auch mehrfach isoliert ungesättigte Fettsäurederivate wie Linolsäureester und Ester, die die Doppelbindung im Alkoholrest enthalten, wie das Oleylacetat, als Ausgangsstoffe einsetzbar. Auch aus den bedeutendsten der in den einheimischen Pflanzenölen enthaltenen Fettsäuren, der Öl- und der Linolsäure mit jeweils 18 und der Erucasäure mit 22 Kohlenstoffatomen in der Kette, sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die endständig ungesättigten Kohlenwasserstoffe im mittleren Kettenlängenbereich von 10 bis 15 Kohlenstoffatomen, die ein Eigenschaftsoptimum für viele Tensidanwendungen aufweisen, mit hoher Ausbeute und Selektivität herstellbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch sehr kurze Reaktionszeiten aus.

Der Einstellung eines definierten Ethylen Druckes oberhalb von 4,5 MPa muß keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, wodurch sich die Reaktionsführung vereinfacht.

Im anzuwendenden Druckbereich treten keine Homomethatheseprodukte auf.

Die wesentlich gegenüber den bekannten Verfahren gesteigerte Katalysatoraktivität und die gute Reproduzierbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglichen eine kontinuierliche Reaktionsführung.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Unter anoxigen Bedingungen werden die folgenden Volumina von Lösungen der Katalysatorkomponenten in Chlorbenzol und das Substrat gemischt: Wolfram(VI)-chlorid, 1 ml 0,1 m Lösung = 0,1 mmol; Tetramethylzinn, 1 ml 0,17 m Lösung = 0,17 mmol; Triethylaluminium, 1 ml 0,1 m Lösung = 0,1 mmol; Erucasäuremethylester, 2,14 ml = 5,2 mmol.

Diese Mengen entsprechen einem Katalysator/Esterverhältnis von 1:52.

Abschließend erfolgt die Zugabe von 0,5 ml = 0,379 g n-Hexadecan als Standard für die gaschromatographische Analyse. Die Reaktionslösung wird in einem Autoklaven eingebracht, Ethylen aufgepreßt, auf 140°C geheizt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Bei einem Anfangsdruck von 7,0 MPa Ethylen stellt sich bei Reaktionstemperatur ein Druck von etwa 14 MPa ein.

Nach Entnahme aus dem Autoklaven wird das Reaktionsgemisch sofort mit 1 ml konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung versetzt und 10 min stark geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und gaschromatographisch analysiert.

Die Berechnung des Gehaltes an gebildetem Dec-1-en und an nicht reagiertem Erucasäuremethylester erfolgt unter Zuhilfenahme von Korrekturfaktoren, die mit Testgemischen ermittelt wurden.

$$\text{Ausbeute} = \frac{\text{mol gebildetes Decen}}{\text{eingesetzte Molzahl Ester}} \cdot 100\%$$

$$\text{Selektivität} = \frac{\text{mol gebildetes Decen}}{(\text{eingesetzte Molzahl Ester} - \text{nicht reagierte Molzahl Ester})} \cdot 100\%$$

Die Tabelle zeigt den Vergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Katalysator und dem bekannten Wolfram/Zinn Katalysator ohne Triethylaluminiumzusatz.

	erfindungsgemäßer Katalysator $\text{WCl}_6 + 1,7 \text{ Sn}(\text{CH}_3)_4$ $+ \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	bekannter Katalysator $\text{WCl}_6 + 1,7 \text{ Sn}(\text{CH}_3)_4$
Ausbeute	36%	25%
Selektivität	75%	50%

Beispiel 2

Die Versuche wurden durchgeführt mit den doppelten Volumina der Katalysatorkomponenten, entsprechend einem Verhältnis Katalysator/Ester = 1:28 und ansonsten im Vergleich zum Beispiel 1 identischen Bedingungen.

	erfindungsgemäßer Katalysator	bekannter Katalysator
Ausbeute	47%	40%
Selektivität	67%	54%

Beispiel 3

Die Versuche wurden durchgeführt wie im Beispiel 2. Sie zeigten die Eignung und den Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bei Anwendung verkürzter Reaktionszeiten, wodurch hohe Umsatzzahlen erreicht werden und im Vergleich zu $R_t = 3h$ ein weiterer Selektivitätsanstieg zu verzeichnen ist.

	erfindungsgemäßer Katalysator		bekannter Katalysator	
Zeit (min)	30	15	5	30
Ausbeute (%)	70	70	68	45
Selektivität (%)	86	86	83	60
U _Z	40,7	81,4	238	37,5*

*Die Angabe einer Umsatzzahl ist nur bei einer selektiven Reaktion sinnvoll.

Beispiel 4

Die Versuche wurden durchgeführt wie im Beispiel 2 unter Variation des Ethylendruckes.

$P_{C_2H_4}$ (MPa)	Ausbeute (%)	Selektivität (%)
5	72	86
10,2	70	83
19	70	80

Beispiel 5

Die Versuche wurden durchgeführt wie im Beispiel 2 bei Variation der Reaktionstemperatur.

T (°C)	Ausbeute (%)	Selektivität (%)
100	65	69
120	64	83
150	71	82

Beispiel 6

Die Versuche werden durchgeführt wie im Beispiel 2. Als Organoaluminiumverbindung wird Ethylaluminiumdichlorid eingesetzt. Es wird eine Ausbeute von 85% und eine Selektivität von 90% ermittelt.